



Handwritten signature/initials.



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 특허출원 2002년 제 3855 호  
Application Number PATENT-2002-0003855

출원년월일 : 2002년 01월 23일  
Date of Application JAN 23, 2002

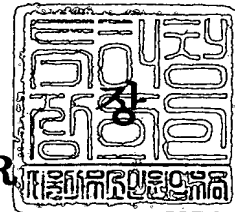
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2002 년 02 월 15 일

특 허 청

COMMISSIONER



SD

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0005
【제출일자】	2002.01.23
【국제특허분류】	C09K
【발명의 명칭】	투명도전막 , 그 제조방법 및 이를 채용한 화상표시 장치
【발명의 영문명칭】	Transparent conductive layer , preparing method thereof and image display device employing the same
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상민
【성명의 영문표기】	LEE,Sang Min
【주민등록번호】	740426-1805511
【우편번호】	441-111
【주소】	경기도 수원시 권선구 세류1동 230-5
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이지원
【성명의 영문표기】	LEE,Ji Won
【주민등록번호】	630521-2024819

【우편번호】	440-320
【주소】	경기도 수원시 장안구 율전동 265-57
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	서강일
【성명의 영문표기】	SEO, Kang II
【주민등록번호】	671219-1041216
【우편번호】	442-470
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 신나무실주공5단지아파트 511동 802호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최재만
【성명의 영문표기】	CHOI, Jae Man
【주민등록번호】	730907-1691313
【우편번호】	156-765
【주소】	서울특별시 동작구 대방동 대방주공아파트 203동 1303호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	19 면 19,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	24 항 877,000 원
【합계】	925,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 스프레이막 형성용 조성물, 이를 이용하여 형성된 투명도전막 및 그 제조방법을 제공한다. 상기 투명도전막은 금속 산화물을 포함하는 도전막과, 이를 보호하기 위하여 순차적으로 형성된 보호막 및 스프레이막을 포함하여 이루어지며, 상기 스프레이막은, 실리콘 알콕사이드의 가수분해 탈수 축합물, 플루오로알킬실란과 그 가수분해 탈수축합물중 선택된 하나 이상 및 메르캅토 화합물과 그 가수분해 탈수축합물중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 투명도전막은 메르캅토 화합물 및 플루오로알킬실란을 스프레이막에 함께 첨가하여 표면막의 발수성을 증가시킴으로써 고온다습한 조건하에서도 높은 내습성과 막경도를 유지한다. 그리고 도전막내의 금속 산화물의 산화를 효과적으로 저하시켜 도전막의 성분 변화 및 두께 등의 변화가 일어나는 경우에도, 내습성이 저하되고 저항이 커지는 현상을 개선시킬 수 있다.

**【대표도】**

도 1

**【명세서】****【발명의 명칭】**

투명도전막, 그 제조방법 및 이를 채용한 화상표시장치{Transparent conductive layer, preparing method thereof and image display device employing the same}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명에 따라 음극선관 패널상에 형성된 투명도전막의 적층 구조를 나타낸 단면도이고,

도 2는 본 발명의 스프레이 형성용 조성물 액적이 보호막 표면에 스프레이 코팅된 상태를 보여주는 광학 현미경 사진이다.

<도면의 주요 부분에 대한 간단한 설명>

a... 스프레이막    b... 보호막

c... 도전막    d... 음극선관 패널

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6>    본 발명은 투명도전막, 그 제조방법 및 상기 투명도전막을 채용한 화상표시장치에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 도전막의 표면보호, 반사율 감소, 내습성, 발수성 등의 기능을 갖는 스프레이막을 구비하는 투명도전막, 그 제조방법 및 상기 투명도전막을 채용하고 있는 화상표시장치에 관한 것이다.

- <7> 투명도전막이란 광투과율이 높은 절연물질의 표면에 형성된 얇은 전도성 박막으로서, 가전기기의 정전기 방지막, 전자파 차폐막과 평판 액정표시장치 또는 전계 발광소자의 전원인가용 투명전극 등으로 널리 사용된다. 특히 최근들어 음극선관을 비롯한 화상표시장치의 모니터에서 나오는 전자파가 인체에 매우 유해하다는 인식이 확산되면서 대전방지기능은 물론 광반사방지기능까지도 나타낼 수 있는 다기능 투명도전막에 대한 필요성이 더욱 강조되고 있다.
- <8> 화상표시장치의 음극선관 표면에 투명도전막을 형성하는 방법으로서, 도전성 물질 및 용매를 포함하는 조성물을 글라스 패널상에 코팅하여 도전막을 형성하고, 이 도전막 상부에 실리콘 알콕사이드를 포함하는 조성물을 코팅하여 보호막을 형성하고, 상기 보호막 상부에 스프레이막을 형성함으로써 투명도전막을 제조하는 방법이 있다.
- <9> 그러나, 상술한 방법에 따라 형성된 투명도전막은 외부의 수분을 흡수하여 막 표면에 얼룩이 생길 수 있다. 이러한 막 표면부의 얼룩은 장기간의 운반 및 보관중에는 물론 제조시 및 사용중에도 빈번하게 발행하며 쉽게 제거되지며 않기 때문에 제품의 품질을 저하시키는 원인이 된다. 뿐만 아니라 투명도전막이 수분을 흡수하게 되면 막 강도가 급격하게 불량해져서 막의 박리 및 탈락 등이 발생할 수 있다.
- <10> 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명에서는 도전막 표면의 발수성 및 내습성을 부여하고 반사율 저하 효과를 위하여 스프레이막 형성시 발수성 용액을 이용하고, 상기 발수제로서 표면장력이 매우 낮은 플루오로알킬실란을 사용하는 방법이 제안되었다(대한민국 공개특허공보 2000-50673).

<11> 그런데, 이러한 발수성 스프레이막은 막강도 및 발수성은 우수하지만, 도전막의 성분 변화 및 두께 등의 변화가 일어나는 경우, 내습성이 저하되고 저항 변화가 보다 커지는 문제점이 발생하게 된다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

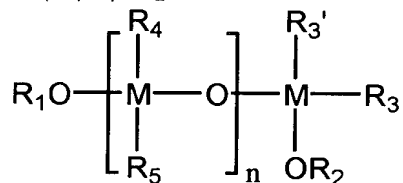
<12> 본 발명이 이루고자 하는 첫번째, 두번째 및 세번째 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 도전막의 두께 및 성분이 변화되더라도 발수성 및 내습성 특성이 저하되지 않고 저항 경시 변화가 작은 스프레이막 형성용 조성물, 이로부터 형성된 스프레이막을 채용하고 있는 투명 도전막 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

<13> 본 발명이 이루고자 하는 세번째 기술적 과제는 상기 투명도전막을 채용함으로써 내환경성이 우수한 화상표시장치를 제공하는 것이다.

**【발명의 구성 및 작용】**

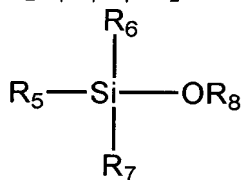
<14> 상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 화학식 1로 표시되는 금속 화합물, 화학식 2로 표시되는 플루오로알킬실란 및 화학식 3 또는 4로 표시되는 메르캡토 화합물 및 극성 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 스프레이막 형성용 조성물을 제공한다.

<15> **【화학식 1】**



- <16> 상기식중, M은 실리콘(Si), 티타늄(Ti), 주석(Sn) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- <17>  $R_1$ 은 C1-C20 알킬기 또는  $-M(R_{14}R_{15}R_{16})$ 이고,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  및  $R_{16}$ 은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기, C1-C20 알콕시기 또는 C6-C20의 아릴기이고,
- <18>  $R_2$ 는 C1-C20 알킬기이고,
- <19>  $R_3$  및  $R_{3'}$ 은 이들중 적어도 하나는 C1-C20 알킬기이고, 나머지 하나는 C1-C20 알킬기, C1-C20 알콕시기, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이고,
- <20>  $R_4$  및  $R_5$ 은 이들중 적어도 하나는 C1-C20 알킬기이고, 나머지 하나는 C1-C20 알콕시기, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이고,
- <21> n은 0 내지 20의 정수이고,

<22> 【화학식 2】



- <23> 상기식중,  $R_5$ 는 불소화된 C1-C20의 알킬기이고,  $R_6$  및  $R_7$ 은 서로에 관계없이 C1-C20의 알콕시기 또는 불소화된 C1-C20의 알킬기,  $R_8$ 은 C1-C20의 알킬기이고,

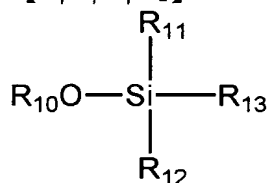
<24> 【화학식 3】





<25> 상기식중,  $R_9$ 는 C1-C20의 알킬기, 하이드록시기를 갖는 C1-C20의 알킬기, 하이드록시기로 치환된 C1-C20의 하이드록시알킬기 또는  $-(CH_2)_kCOOH$ ( $k$ 는 1 내지 10의 정수이다)이고,

<26> 【화학식 4】



<27> 상기식중,  $R_{10}$ 은 C1-C20의 알킬기이고,  $R_{11}$  및  $R_{12}$ 는 서로에 관계없이 C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 메르캅토기를 갖는 C1-C20의 알킬기이고,  $R_{13}$ 은 메르캅토기(SH)를 갖는 C1-C20의 알킬기이다.

<28> 상기 화학식 2의 플루오로알킬실란은 헵타데카플루오로데실트리에톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리아소프로폭시실란, 헵타데카플루오로데실트리부톡시실란, 디-(헵타데카플루오로데실)디에톡시실란 및 트리스-(헵타데카플루오로데실)에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 그 함량이 화학식 1의 금속 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부이다.

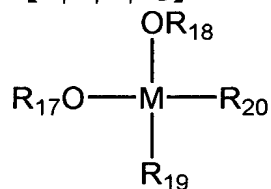
<29> 상기 화학식 3 또는 4의 메르캅토 화합물은 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토-1,2-프로판디올, 1-메르캅토-2-프로판올, 3-메르캅토프로피오닉산, 디-(3-메르캅토프로필)디메톡시실란, 트리스-(3-메르캅토프로필)메톡시실란로 이루어진 군으로부터 선택된 하

나 이상이고, 그 함량은 화학식 1의 금속 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부이다.

<30> 상기 화학식 1의 금속 화합물은 테트라에틸오르토실리케이트, 테트라메틸오르토실리케이트, 메틸 트리메톡시오르토실리케이트, 비닐트리에톡시 실란 및 페닐 트리에톡시 실란로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

<31> 본 발명의 상기 화학식 1의 금속 화합물은, 하기 화학식 5의 금속 화합물과 함께 사용할 수도 있다.

<32> 【화학식 5】



<33> 상기식중, M은 실리콘(Si), 티타늄(Ti), 주석(Sn) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

<34> R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

<35> R<sub>19</sub> 및 R<sub>20</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기이고, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이다.

<36> 상기 화학식 5의 금속 화합물의 구체적인 예로서, 디메틸디메톡시오르토실리케이트, 디에틸디메톡시오르토실리케이트, 디메틸디에톡시오르토실리케이트 및 디에틸디에톡시오르토실리케이트으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다.

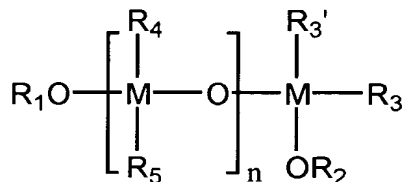
<37> 상기 스프레이막 형성용 조성물에서 극성 용매는 에탄올, 메탄올, 부탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메틸에틸케톤로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 그 함량은 화학식 1의 금속 화합물 100 중량부를 기준으로 하여 1000 내지 4000 중량부이다.

<38> 본 발명의 스프레이막 형성용 조성물은 화학식 1의 금속 화합물 1몰을 기준으로 하여 0.3 내지 0.7몰의 가수분해 촉매를 더 포함하기도 하며, 이 때 가수분해 촉매로는 질산, 염산, 인산 및 황산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용한다.

<39> 본 발명의 두번째 기술적 과제는 금속 산화물을 포함하는 도전막과, 이를 보호하기 위하여 순차적으로 형성된 보호막 및 스프레이막을 포함하여 된 투명도전막에 있어서, 상기 스프레이막이, (a) 화학식 1로 표시되는 금속 화합물의 가수분해 탈수축합물 (b) 화학식 2로 표시되는 플루오로알킬실란과 그 가수분해 탈수축합물중 선택된 하나 이상 및 (c) 화학식 3 또는 4로 표시되는 메르캅토 화합물과 그 가수분해 탈수축합물중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 투명도전막을 제공한다.

<40> <화학식 1>

<41>

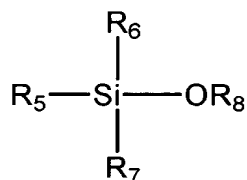


<42> 상기식중, M은 실리콘(Si), 티타늄(Ti), 주석(Sn) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군으로부터 선택되고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기이고, R<sub>3</sub> 및 R<sub>3'</sub>은 이들중 적어도 하나는 C1-C20 알킬기이고, 나머지 하나는 C1-C20 알킬기, C1-C20 알콕시기, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이고, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>은 이들중 적어도 하나는 C1-C20 알킬기이고, 나머지 하나는 C1-C20 알콕시기, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

<43> n은 0 내지 20의 정수이고,

<44> <화학식 2>

<45>



<46> 상기식중, R<sub>5</sub>는 불소화된 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20의 알콕시기 또는 불소화된 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>8</sub>은 C1-C20의 알킬기이고,

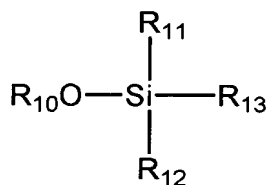
<47> <화학식 3>

<48> R<sub>9</sub>SH

<49> 상기식중, R<sub>9</sub>는 C1-C20의 알킬기, 하이드록시기를 갖는 C1-C20의 알킬기, 하이드록시기로 치환된 C1-C20의 하이드록시알킬기 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>COOH(k는 1 내지 10의 정수이다)이고,

<50> <화학식 4>

&lt;51&gt;



&lt;52&gt;

상기식중, R<sub>10</sub>은 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 서로에 관계없이 C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 메르캅토기를 갖는 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>13</sub>은 메르캅토기(SH)를 갖는 C1-C20의 알킬기이다.

&lt;53&gt;

상기 스프레이막은 특히 불연속막 형태인 것이 바람직하다.

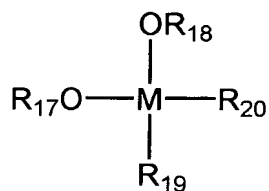
&lt;54&gt;

상기 스프레이막에는 화학식 5의 금속 화합물의 가수분해 탈수축합물이 더 포함되기도 한다.

&lt;55&gt;

<화학식 5>

&lt;56&gt;



&lt;57&gt;

상기식중, M은 실리콘(Si), 티타늄(Ti), 주석(Sn) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

&lt;58&gt;

R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

&lt;59&gt;

R<sub>19</sub> 및 R<sub>20</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기이고, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이다.

&lt;60&gt;

상기 도전막의 금속 산화물은 평균입경 10 내지 1000nm이며, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 티타늄 옥사이드 및 루테튬 옥사이드로 이

루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 보호막은 화학식 1로 표시되는 금속 화합물의 탈수축합물을 포함하는 것이 바람직하다.

<61> 본 발명의 세번째 기술적 과제는 금속 산화물을 포함하는 도전막과, 이 도전막 상부에 순차적으로 형성된 보호막과 스프레이막을 포함하여 된 투명도전막의 제조방법에 있어서, 상기 보호막 상부에, 상술한 스프레이막 형성용 조성물을 스프레이 코팅 및 건조한 다음, 이를 소성처리하는 것을 특징으로 하는 투명도전막의 제조방법에 의하여 이루어진다.

<62> 상기 소성처리는 100 내지 400℃에서 이루어지고, 건조는 30 내지 100℃에서 이루어진다.

<63> 상기 도전막은, 평균입경 5 내지 5000nm의 금속 산화물과 극성 용매를 포함하는 도전막 형성용 조성물을 코팅 및 30 내지 100℃에서 건조하여 형성되며, 상기 보호막은, 화학식 1로 표시되는 금속 화합물 및 극성용매를 포함하는 보호막 형성용 조성물을 코팅 및 30 내지 100℃에서 건조하여 형성된다.

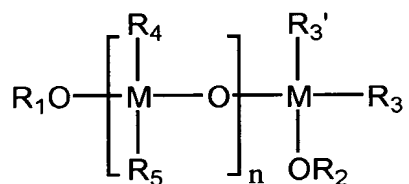
<64> 본 발명의 네번째 기술적 과제는 상술한 투명도전막을 채용하는 것을 특징으로 하는 화상표시장치에 의하여 이루어진다. 본 발명의 바람직한 일면에 따르면, 상기 화상표시장치는 음극선관이다.

<65> 본 발명의 투명도전막은 금속 산화물로 이루어진 도전막, 이를 보호하기 위한 보호막 및 상기 보호막 상부에 형성되며 외부로부터 입사되는 빛을 산란시켜 경면 반사를 방지하기 위한 표면 요철 구조를 갖는 스프레이막으로 구성된다. 이때

상기 스프레이막은 화학식 1로 표시되는 실리콘 알콕사이드의 가수분해 탈수축합물, 화학식 2의 플루오로알킬실란 및/또는 그 가수분해 탈수축합물 및 화학식 3 또는 4로 표시되는 메르캅토 화합물 및/또는 그 가수분해 탈수축합물을 포함하며, 불연속막 형태인 것이 바람직하다. 여기에서 화학식 2의 플루오로알킬실란의 함량은 실리콘 알콕사이드 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 15 중량부를 사용하며, 화학식 3 또는 4의 메르캅토 화합물의 함량은 실리콘 알콕사이드 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 15 중량부를 사용한다.

<66> <화학식 1>

<67>



<68> 상기식중, M은 실리콘(Si), 티타늄(Ti), 주석(Sn) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

<69> R<sub>1</sub>은 C1-C20 알킬기 또는 -M(R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>)이고, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> 및 R<sub>16</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기, C1-C20 알콕시기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

<70> R<sub>2</sub>는 C1-C20 알킬기이고,

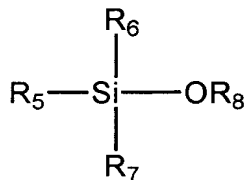
<71> R<sub>3</sub> 및 R<sub>3'</sub>은 이들중 적어도 하나는 C1-C20 알킬기이고, 나머지 하나는 C1-C20 알킬기, C1-C20 알콕시기, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

<72> R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>은 이들중 적어도 하나는 C1-C20 알킬기이고, 나머지 하나는 C1-C20 알콕시기, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

<73> n은 0 내지 20의 정수이고,

<74> <화학식 2>

<75>



<76> 상기식중, R<sub>5</sub>는 불소화된 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20의 알콕시기 또는 불소화된 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>8</sub>은 C1-C20의 알킬기이고,

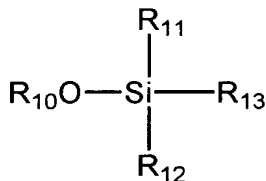
<77> <화학식 3>

<78> R<sub>9</sub>SH

<79> 상기식중, R<sub>9</sub>는 C1-C20의 알킬기, 하이드록시기를 갖는 C1-C20의 알킬기, 하이드록시기로 치환된 C1-C20의 하이드록시알킬기 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>COOH(k는 1 내지 10의 정수이다)이고,

<80> <화학식 4>

<81>



<82> 상기식중, R<sub>10</sub>은 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 서로에 관계없이 C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 메르캅토기를 갖는 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>13</sub>은 메르캅토기(SH)를 갖는 C1-C20의 알킬기이다.



<83>      상기 화학식 1의  $R_1, R_2, R_3, R_3', R_4, R_{14}, R_{15}, R_{16}$ 에서 C1-C20의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 부틸기, 프로필기, 이소프로필기 등이 있고, C1-C20의 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기 등이 있고, C2-C20의 알킬렌기의 구체적인 예로는 비닐기 등이 있고, C6-C20의 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기 등이 있다.

<84>      화학식 2의  $R_5, R_6, R_7, R_8$ 에서 불소화된 C1-C20의 알킬기의 구체적인 예로는 헵타데카플루오로데실, 펜타데카플루오로헥실 등이 있고, C1-C20의 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기 등이 있다. 그리고 화학식 3에서 C1-C20의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 부틸기 또는 프로필기이고, 하이드록시기를 갖는 C1-C20의 알킬기의 구체적인 예로는  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  등이 있고, 하이드록시기로 치환된 C1-C20의 하이드록시알킬기의 구체적인 예로는  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 이 있고,  $-(\text{CH}_2)_k\text{COOH}$ ( $k$ 는 1 내지 10의 정수이다)의 구체적인 예로는  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 이 있다. 그리고 화학식 4의  $R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ 에서에서 C1-C20의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기가 있고, C1-C20의 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기 등이 있고, 메르캅토기를 갖는 C1-C20의 알킬기의 구체적인 예로는 3-메르캅토프로필기, 4-메르캅토티부틸기 등이 있다.

<85>      상술한 바와 같이, 상기 화학식 1의 금속 화합물중에서,  $R_4$ 와  $R_5$ 중의 적어도 하나는 C1-C20 알콕시기이고,  $R_3$ 과  $R_3'$ 중의 적어도 하나는 C1-C20 알콕시기인

것이 바람직한데, 이러한 금속 화합물을 이용하여 가수분해후 탈수축합시키면 삼차원적인 실리카 망상구조를 형성할 수 있기 때문이다.

<86> 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 화합물에서,  $n$ 이 0을 초과하는 경우,  $n$ 은 특히 3 내지 5인 것이 바람직하다.

<87> 이와 같이 본 발명에서는 도전막의 발수성 및 내습성 개선을 위하여 스프레이막 형성용 조성물에 발수성 및 내산화성을 갖는 화학식 3 또는 4의 메르캅토기 함유 화합물을 발수제인 화학식 2의 플루오로알킬실란과 함께 함유시킨다. 이로써 투명도전막은 발수성과 내습성이 개선되면서 저항 경시 변화가 매우 작고, 비록 도전막의 두께나 성분을 변화시켜 막의 안정성이 저하되는 경우에도, 스프레이막에 플루오로알킬실란을 단독으로 부가하는 경우와 비교하여 발수성, 내습성 및 저항 특성이 저하되는 현상이 크게 개선된다.

<88> 본 발명에 있어서, 화학식 1로 표시되는 금속 화합물의 구체적인 예로는, 테트라에틸오르토실리케이트, 테트라메틸오르토실리케이트, 테트라이소프로필오르토실리케이트, 메틸 트리메톡시오르토실리케이트, 디메틸디메톡시오르토실리케이트, 비닐트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란이 있다.

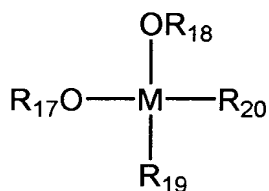
<89> 본 발명의 일실시예에 의하면, 화학식 1로 표시되는 금속 화합물로서, 테트라에틸오르토실리케이트, 테트라메틸오르토실리케이트, 테트라이소프로필오르토실리케이트, 메틸 트리메톡시오르토실리케이트중에서 선택된 하나 이상의 제1 실란 화합물과, 비닐트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란중에서 선택된 하나 이상의 제2실란 화합물을 혼합하여 사용한다. 여기에서 이 때 제2 실란화합물의 함

량은 제1실란 화합물 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 5 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

<90> 또한, 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 테트라에틸오르토실리케이트, 테트라메틸오르토실리케이트, 테트라이소프로필오르토실리케이트, 메틸 트리메톡시 오르토실리케이트, 디메틸디메톡시오르토실리케이트, 비닐트리에톡시실란, 페닐 트리에톡시실란중에서 선택된 하나 이상의 제1실란 화합물과, 화학식 5의 금속 화합물 특히 디메틸디메톡시오르토실리케이트, 디에틸디메톡시오르토실리케이트, 디메틸디에톡시오르토실리케이트, 디에틸디메톡시오르토실리케이트중에서 선택된 하나 이상의 제2 실란 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다. 이러한 혼합 조성을 갖는 금속 화합물을 사용하는 경우에는 발수성이 보다 개선되는 잇점이 있다. 이때 제2 실란화합물의 함량은 제1실란 화합물 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 5 중량부를 사용하는 것이 스프레이막의 발수성면에서 바람직하다.

<91> <화학식 5>

<92>



<93> 상기식중, M은 실리콘(Si), 티타늄(Ti), 주석(Sn) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

<94> R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

- <95> R<sub>19</sub> 및 R<sub>20</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기이고, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이다.
- <96> 그리고 화학식 2로 표시되는 플루오로알킬실란의 구체적인 예로는 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 펜타데카플루오로헥실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트라이소프로폭시실란, 헵타데카플루오로데실트리부톡시실란, 디-(헵타데카플루오로데실)디메톡시실란, 트리스-(헵타데카플루오로데실)메톡시실란 등이 있다. 그리고 화학식 3의 메르캅토 화합물의 구체적인 예로는 3-메르캅토-1,2-프로판디올, 1-메르캅토-2-프로판올 등과 같은 유기 알콜류, 3-메르캅토프로피오닉산 등과 같은 유기산이 있고, 화학식 4의 메르캅토 화합물의 구체적인 예로는 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 디-(3-메르캅토프로필)디메톡시실란, 트리스-(3-메르캅토프로필)메톡시실란 등이 있다.
- <97> 이하, 본 발명의 투명도전막의 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 하며, 하기에서는 음극선관 글래스 패널상에 형성하는 경우를 예를 들어 설명하기로 한다.
- <98> 먼저, 평균 입경 5 내지 5000nm의 금속 산화물을 극성 용매에 분산시켜 도전막 형성용 조성물을 준비한다. 여기에서 금속 산화물로는 인듐 틴 옥사이드(ITO), 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 티타늄 옥사이드, 루테튬 옥사이드, 그 혼합물이 있다. 만약 금속 산화물의 입경이 상술한 범위를 벗어나면 투명도전막이 불투명해지므로 바람직하지 못하다. 그리고 금속 산화물의 함량은 도전막 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 20 중량부이다. 만약 금속 산화물의

함량이 0.01 중량부 미만이면 원하는 표면저항을 얻기가 어렵고 20 중량부를 초과하면 투명도전막이 불투명해지므로 바람직하지 못하다. 그리고 금속 산화물의 입경이 5nm 미만이면 도전막의 도전성이 저하되고 5000nm를 초과하면 도전막내의 금속 산화물의 분산성이 낮아져 바람직하지 못하다.

<99>       상기 금속 산화물을 분산시키기 위한 극성 용매로는 물, 에탄올, 메탄올, 부탄올 또는 메틸셀로솔브를 사용하며, 이의 함량은 도전막 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 80 내지 99.99 중량부이다. 만약 극성 용매의 함량이 99.99 중량부를 초과하면 원하는 표면저항 특성을 얻을 수 없고 80 중량부 미만이면 코팅성이 저하되므로 바람직하지 못하다.

<100>       상기 도전막 형성용 조성물을 글래스 패널 상부에 코팅 및 건조하여 도전막을 형성한다. 이 때 건조온도는 30 내지 100℃이다. 경우에 따라서는 이 건조단계를 생략하여도 무방하다.

<101>       이어서, 화학식 1로 표시되는 금속 화합물 및 극성용매를 혼합하여 보호막 형성용 조성물을 제조하고, 이를 상기 도전막 상부에 코팅 및 30 내지 100℃에서 건조하여 보호막을 형성한다. 도전막의 경우와 마찬가지로 건조단계를 생략하는 것도 가능하다. 여기에서 금속 화합물로는 실리콘 알콕사이드를 사용하는 것이 바람직하다.

<102>       상기 보호막 형성용 조성물에서 실리콘 알콕사이드는 후에 가수분해 및 탈수축합되어 실리카로 변화되는 물질로서, 보호막 형성용 조성물을 코팅, 건조 및 소성처리한 후에는 실리카 망상 구조를 형성한다. 이러한 실리콘 알콕사이드의

구체적인 예로는 테트라에틸오르토 실리케이트, 테트라메틸오르토실레이트 등이 있다.

<103> 화학식 1의 금속 화합물의 함량은 보호막 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 10 중량부이다. 만약 금속 화합물의 함량이 0.01 중량부 미만이면 원하는 막강도를 얻기가 어렵고 10 중량부를 초과하면 원하는 저반사 특성을 얻기가 어려워서 바람직하지 못하다.

<104> 상기 극성 용매는 도전막 형성시 이용되는 것과 동일한 것을 사용하며, 그 함량은 보호막 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 90 내지 99.99 중량부이다.

<105> 상술한 도전막과 보호막의 코팅방법은 특별히 제한되지는 않으나, 구체적으로 스펀코팅, 롤코팅 등의 방법을 사용한다.

<106> 그 후, 화학식 1로 표시되는 금속 화합물, 화학식 2로 표시되는 플루오로알킬실란 및 화학식 3 또는 4로 표시되는 메르캅토 화합물 및 극성 용매를 포함하는 스프레이막 형성용 조성물을 준비한다. 본 발명의 스프레이막 형성용 조성물에는 경우에 따라서는 화학식 5로 표시되는 금속 화합물을 더 부가하기도 한다.

<107> 상기 스프레이막 형성용 조성물에서, 극성 용매로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 메틸에틸케톤 등을 사용하며, 그 함량은 화학식 1의 실리콘 알콕사이드 100 중량부에 대하여 1000 내지 4000 중량부, 특히 2300 내지 3300 중량부인 것이 바람직하다. 만약 극성 용매의 함량이 1000 중량부 미만이면 스프레이막 형

성용 조성물의 안정성이 저하되고, 4000 중량부를 초과하면 스프레이막의 발수 특성이 저하되므로 바람직하지 못하다.

<108>       상기 화학식 2의 플루오로알킬실란과, 화학식 3 또는 4의 메르캅토 화합물의 함량은 화학식 1의 금속 화합물 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 15 중량부, 바람직하게는 7 내지 12 중량부인 것이 바람직하다. 만약 플루오로알킬실란의 함량이 1 중량부 미만이면 발수성이 저하되고, 15 중량부를 초과하면 스프레이막 표면이 불균일하여 바람직하지 못하다. 그리고 메르캅토 화합물의 함량이 1 중량부 미만이면 내습성이 저하되고 15 중량부를 초과하면 스프레이막 표면이 불균일하여 바람직하지 못하다.

<109>       경우에 따라서는 스프레이막 형성용 조성물에는 가수분해 촉매를 더 부가할 수도 있다. 이 때 가수분해 촉매로는 질산, 염산, 인산, 황산 등을 사용하며, 이의 함량은 화학식 1의 금속 알콕사이드 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 0.9몰 특히 0.3 내지 0.7몰을 사용한다. 만약 스프레이막 형성용 조성물에 촉매를 부가하는 경우, 이의 함량이 0.1몰 미만이면 제조 공정이 길어지고, 0.9몰을 초과하면 제조 공정 조절이 까다롭게 되어 바람직하지 못하다.

<110>       상기 보호막 상부에 상기 스프레이 형성용 조성물을 스프레이 코팅 및 건조하여 스프레이막을 형성한 다음, 이를 소성처리하는 과정을 거쳐 스프레이막이 형성함으로써 도 1에 도시된 바와 같은 본 발명의 투명도전막이 완성된다. 여기에서 스프레이 형성용 조성물을 코팅후, 건조단계시 온도는 30 내지 100℃이며, 경우에 따라서는 건조단계를 생략하여도 무방하다.

- <111>       상기 소성처리 온도는 100 내지 400℃이다. 만약 소성처리온도가 100℃ 미만인 경우에는 막의 강도가 나빠지고, 400℃를 초과하는 경우에는 표시장치 파손이 발생할 우려가 있어서 바람직하지 못하다.
- <112>       상술한 과정에 따라 얻어진 도 1의 투명도전막은 음극선관 패널(d)상부에 도전막(c)과, 이를 보호하기 위한 보호막(b)과 스프레이막(a)이 순차적으로 형성된 적층구조를 갖는다. 이 때 상기 도전막(c)은 금속 산화물로 이루어지며, 자체적으로는 결합력이 없다. 이 도전막(c)의 두께는 50 내지 3000nm 정도이다. 그리고 상기 도전막(c) 상부에 형성된 보호막(b)은 망상구조의 화학식 1의 금속 화합물의 가수분해 탈수축합물 특히 실리콘 알콕사이드의 가수분해 탈수축합물(즉, 실리카)로 이루어져 막의 강도를 유지할 수 있고 내습성을 부여하고 있고, 그의 두께는 50 내지 200nm 정도이다. 여기에서 도전막(c)의 두께가 50nm 미만인 경우에는 저항 특성이 저하되고 3000nm를 초과하는 경우에는 내습성이 감소하여 바람직하지 못하다. 그리고 보호막(b)의 두께가 50nm 미만인 경우에는 내습성이 저하되고, 200nm를 초과하는 경우에는 반사율 등의 광학특성이 저하되므로 바람직하지 못하다.
- <113>       상기 보호막(b) 상부에 형성된 스프레이막(a)은 실리콘 알콕사이드의 가수분해 탈수축합물과, 플루오로알킬실란 및/또는 그 가수분해 탈수축합물과, 메르캅토 화합물 및/또는 가수분해 탈수축합물을 포함하여, 이들의 망상구조로 이루어진 미세방울(액적)들이 표면에 조밀하게 흩어져 있으며, 이와 같이 망상구조를 이루고 있다는 것은 IR, 라만스펙트럼 등의 분석방법을 통하여 확인가능하다.



- <114> 도 2는 도 1의 투명도전막 제조시 스프레이막 형성용 조성물 액적이 보호막 표면에 스프레이 코팅된 상태를 보여주는 광학 현미경 사진을 나타낸 도면이다.
- <115> 도 2를 참조하면, 스프레이막 형성용 조성물의 미세방울(액적)들이 보호막 표면에 조밀하게 흩어져 코팅되어 있어서 이를 이용하면 불연속 막 형태의 스프레이막이 얻어진다는 것을 알 수 있다.
- <116> 본 발명의 스프레이막 형성용 조성물의 액적의량은 0.5L/h 내지 2.0L/h이다. 만약 스프레이막 형성용 조성물의 액적의 도포량이 상기 범위보다 적으면 막의 발수성이나 내습성 또는 반사특성을 유지하기 어렵고, 도포량이 과다해지면 외관이 반사율이 높아지고 탁도가 높아지는 문제점이 있어서 바람직하지 못하다.
- <117> 상술한 바와 같이 본 발명의 투명도전막이 3층 구조를 갖고 있다는 것은 전자주사현미경(scanning electron microscope: SEM)은, 투과전자현미경(transmission electron microscope: TEM)과 같은 표면 분석 방법을 통하여 쉽게 확인가능하다.
- <118> 본 발명의 투명도전막은 음극선관, 형광표시관, 플라즈마 디스플레이 패널, 액정표시소자 등과 같이 전기적으로 이미지를 디스플레이할 수 있는 화상표시장치의 전면 기판 표면에 채용가능하다. 이와 같이 화상표시장치의 전면 기판 표면에 본 발명의 투명도전막이 형성되면 전자파 차폐 특성 및 내구성이 우수하다.
- <119> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.
- <120> <실시예 1>

<121> ITO 4g을 에탄올 100ml(81.6g)에 분산시키고, 이를 음극선관의 글래스 패널 상에 130rpm의 속도로 스핀코팅한 후, 이를 건조시켜 도전막을 형성하였다.

<122> 이어서, 테트라에틸오르토실리케이트 1g을 에탄올 100ml(81.6g)에 용해시킨 후 여기에 질산 0.2ml를 첨가하여 반응시켰다. 이렇게 제조된 조성물을 상기 도전막 상부에 130rpm의 속도로 스핀코팅한 후, 이를 건조시켜 보호막을 형성하였다.

<123> 이와 별도로, 테트라에틸오르토실리케이트 1.4g, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란 0.1g 및 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 0.1g의 혼합물을 메탄올 100ml(81.6g)에 용해시킨 후 여기에 질산 0.2ml(60%, 실리콘알콕사이드 1 몰 대비 0.4 mol)를 첨가하여 스프레이막 형성용 조성물을 준비하였다. 이어서, 이 조성물을 스프레이건을 이용하여 상기 보호막 상부에 스프레이 코팅한 다음, 이를 건조시켜 스프레이막을 형성함으로써 투명도전막을 완성하였다.

<124> <실시예 2>

<125> 스프레이막 형성용 조성물에서 3-메르캅토프로필트리메톡시실란의 함량을 0.2g으로 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 투명도전막을 완성하였다.

<126> <실시예 3>

<127> 스프레이막 형성용 조성물에서 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 대신 1-메르캅토프로필트리메톡시실란을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 투명도전막을 완성하였다.

<128> <실시예 4>

<129> 스프레이막 형성용 조성물에서 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 대신 3-메르캅토-1,2-프로판디올을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 투명도전막을 완성하였다.

<130> <실시예 5>

<131> 스프레이막 형성용 조성물에서 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 대신 3-메르캅토프로피오닉산을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 투명도전막을 완성하였다.

<132> <실시예 6>

<133> 스프레이막 형성용 조성물에서 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란 대신 트리데카플루오르헥실트리메톡시실란을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 투명도전막을 완성하였다.

<134> <실시예 7>

<135> 스프레이막 형성용 조성물에서 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란의 함량을 0.2g으로 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 투명도전막을 완성하였다.

<136> <실시예 8>

<137> 스프레이막 형성용 조성물에서, 테트라에틸오르토실리케이트 1.4g, 대신 테트라에틸오르토실리케이트 1.4g과 비닐트리에톡시실란 0.05g의 혼합물을 사용한

것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 투명도전막을 완성하였다.

<138> <실시예 9>

<139> 스프레이막 형성용 조성물에서, 테트라에틸오르토실리케이트 1.4g 대신 테트라에틸오르토실리케이트 1.4g과 페닐트리에톡시실란 0.05g의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 투명도전막을 완성하였다.

<140> <실시예 10>

<141> 스프레이막 형성용 조성물에서 테트라에틸오르토실리케이트 1.4g 대신 테트라에틸오르토실리케이트의 가수분해 탈수축합으로 얻어진 올리고머( $n=3$ ) 1.4g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 투명도전막을 완성하였다.

<142> <비교예 1>

<143> 스프레이막 형성용 조성물에서 메르캅토프로필트리메톡시실란을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 투명도전막을 완성하였다.

<144> 상기 실시예 1-10 및 비교예 1에 따라 제조된 투명도전막에 있어서, 하기 특성을 평가하였고, 그 결과는 하기 표 1과 같다.

<145> 1) 막 경도(H)

<146>       표면의 막경도를 측정하는 방법으로, 연필 테스트 방법을 사용하며, 경도단위가 [H]인 표준 연필의 연필심 단면을 평평하게 연마한 후, 연필을 막의 표면에 45도 기울이고 분당 0.5cm 의 속도로 1회 이동시킨다. 이때 1 kg의 하중을 막표면에 수직방향으로 연필에 가하여 막상에 스크래치의 발생 여부를 관찰한다. 각각의 경도별 연필을 동일한 방법으로 사용하여 스크래치가 발생하지 않는 최대의 경도를 막의 경도로 한다.

<147>       2) 막 저항( $\Omega$ )

<148>       45℃, 95%RH의 상대습도에서 24시간동안 방치한 후의 저항 변화를 관찰하였다.

<149>       3) 내습성

<150>       45℃, 95%RH의 상대습도에서 24시간동안 방치한 후, 막의 표면상태를 육안으로 관찰하여 얼룩 여부를 조사하였다.

<151>

【표 1】

표	내습성테스트	전극저항(k $\Omega$ )	막경도(H)	열폭발생여부
실시예 1	테스트 전	10.5	9	없음
	테스트 후	13.1	9	없음
실시예 2	테스트 전	9.7	9	없음
	테스트 후	12.8	9	없음
실시예 3	테스트 전	11.2	9	없음
	테스트 후	13.9	9	없음
실시예 4	테스트 전	11.5	9	없음
	테스트 후	14.2	9	없음
실시예 5	테스트 전	12.1	9	없음
	테스트 후	14.8	9	없음
실시예 6	테스트 전	10.8	9	없음
	테스트 후	13.7	9	없음
실시예 7	테스트 전	9.5	9	없음
	테스트 후	13.4	9	없음
실시예 8	테스트 전	10.9	9	없음
	테스트 후	13.6	9	없음
실시예 9	테스트 전	11.3	9	없음
	테스트 후	13.2	9	없음
실시예 10	테스트 전	10.2	9	없음
	테스트 후	13.8	9	없음
비교예 1	테스트 전	13.1	9	없음
	테스트 후	21.4	9	발생

<152>      상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 스프레이막이 메르캅토프로필트리메톡시실란을 함유한 경우(실시예 1~7)는 그렇지 않은 경우(비교예 1)와 비교하여 막경도는 동일하게 나타났고, 초기 막 저항치 및 내습성 테스트 후에 저항의 경시변화가 매우 낮게 나타나며, 수분 흡수에 따른 열폭에도 양호한 결과를 나타내었다. 또한, 실시예 3 내지 7의 투명도전막의 상술한 실시예 1 및 2의 경우와 유사한 막저항 및 경도 및 열폭 유무 특성을 나타냈다.

<153>      또한, 실시예 8-9의 투명도전막은 실시예 1-7의 경우와 마찬가지로 비교예 1의 경우에 비하여 초기 막 저항치 및 내습성 테스트 후에 저항의 경시변화가 매우 낮게 나타나며, 수분 흡수에 따른 열폭에도 양호한 결과를 나타내었다. 그리

고 발수성, 내습성 및 막경도도 양호하였다. 그리고 실시예 10의 투명도전막은 초기 막 저항치를 비롯한 특성이 실시예 8-9의 경우와 유사한 수준을 나타냈다.

**【발명의 효과】**

<154>        본 발명의 투명도전막은 메르캅토 화합물 및 플루오로알킬실란을 스프레이 막에 함께 첨가하여 표면층의 발수성을 증가시킴으로써 고온다습한 조건하에서도 높은 내습성과 막경도를 유지한다. 그리고 도전막내의 금속 산화물의 산화를 효과적으로 억제하여 도전막의 성분 변화 및 두께 등의 변화가 일어나는 경우에도, 내습성이 저하되고 저항이 증가하는 현상을 개선시킬 수 있다.

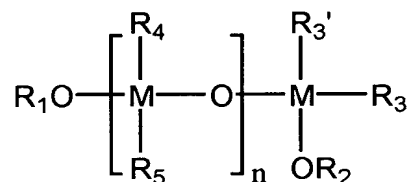
<155>        본 발명에 대해 상기 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

화학식 1로 표시되는 금속 화합물, 화학식 2로 표시되는 플루오로알킬실란 및 화학식 3 또는 4로 표시되는 메르캅토 화합물 및 극성 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 스프레이막 형성용 조성물.

## &lt; 화학식 1 &gt;



상기식중 , M은 실리콘(Si), 티타늄(Ti), 주석(Sn) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R<sub>1</sub>은 C1-C20 알킬기 또는 -M(R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>)이고, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> 및 R<sub>16</sub>은 서로에 관계 없이 C1-C20 알킬기, C1-C20 알콕시기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

R<sub>2</sub>는 C1-C20 알킬기이고,

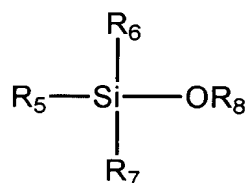
R<sub>3</sub> 및 R<sub>3'</sub>은 이들중 적어도 하나는 C1-C20 알킬기이고, 나머지 하나는 C1-C20 알킬기, C1-C20 알콕시기, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>은 이들중 적어도 하나는 C1-C20 알킬기이고, 나머지 하나는 C1-C20 알콕시기, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

n은 0 내지 20의 정수이고,

## &lt; 화학식 2 &gt;





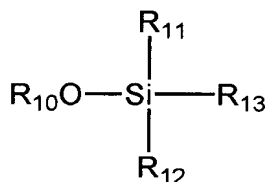
상기식중 , R<sub>5</sub>는 불소화된 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20의 알콕시기 또는 불소화된 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>8</sub>은 C1-C20의 알킬기이고,

<화학식 3>



상기식중, R<sub>9</sub>는 C1-C20의 알킬기, 하이드록시기를 갖는 C1-C20의 알킬기, 하이드록시기로 치환된 C1-C20의 하이드록시알킬기 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>COOH(k는 1 내지 10의 정수이다)이고,

<화학식 4>



상기식중, R<sub>10</sub>은 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 서로에 관계없이 C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 메르캅토기를 갖는 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>13</sub>은 메르캅토기(SH)를 갖는 C1-C20의 알킬기이다.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서, 상기 화학식 2의 플루오로알킬실란이 헵타데카플루오로데실트리에톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트라이소프로폭시실란, 헵타데카플루오로데실트리부톡시실란, 디-(헵타데카플루오로데실)디에톡시실란 및 트리스-(헵타데카플루오로데실)에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 그 함량이 화학식 1의 금속 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부인 것을 특징으로 하는 스프레이막 형성용 조성물.

**【청구항 3】**

제1항에 있어서, 상기 화학식 3 또는 4의 메르캅토 화합물이 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토-1,2-프로판디올, 1-메르캅토-2-프로판올, 3-메르캅토프로피오닉산, 디-(3-메르캅토프로필)디메톡시실란, 트리스-(3-메르캅토프로필)메톡시실란로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 그 함량이 화학식 1의 금속 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 15중량부인 것을 특징으로 하는 스프레이막 형성용 조성물.

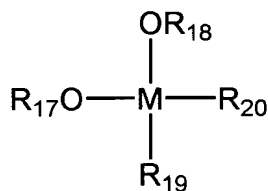
**【청구항 4】**

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 금속 화합물이 테트라에틸오르토실리케이트, 테트라메틸오르토실리케이트, 메틸 트리메톡시오르토실리케이트, 비닐트리에톡시 실란 및 페닐 트리에톡시 실란로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 스프레이막 형성용 조성물.

## 【청구항 5】

제1항에 있어서, 화학식 5의 금속 화합물이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 스프레이막 형성용 조성물.

< 화학식 5 >



상기식중 , M은 실리콘(Si), 티타늄(Ti), 주석(Sn) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

R<sub>19</sub> 및 R<sub>20</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기이고, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이다.

## 【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 화학식 5의 금속 화합물은 디메틸디메톡시오르토실리케이트, 디에틸디메톡시오르토실리케이트, 디메틸디에톡시오르토실리케이트 및 디에틸디에톡시오르토실리케이트으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 스프레이막 형성용 조성물.

## 【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 극성 용매가 에탄올, 메탄올, 부탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메틸에틸케톤로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 그 함량이

화학식 1의 금속 화합물 100 중량부를 기준으로 하여 1000 내지 4000 중량부인 것을 특징으로 하는 스프레이막 형성용 조성물.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 화학식 1의 금속 화합물 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 0.9몰의 가수분해 촉매가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 스프레이막 형성용 조성물.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 가수분해 촉매가 질산, 염산, 인산 및 황산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 스프레이막 형성용 조성물.

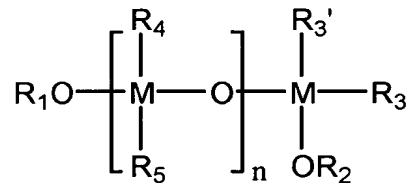
【청구항 10】

금속 산화물을 포함하는 도전막과, 이를 보호하기 위하여 순차적으로 형성된 보호막 및 스프레이막을 포함하여 된 투명도전막에 있어서,

상기 스프레이막이,

(a) 화학식 1로 표시되는 금속 화합물의 가수분해 탈수축합물 (b) 화학식 2로 표시되는 플루오로알킬실란과 그 가수분해 탈수축합물중 선택된 하나 이상 및 (c) 화학식 3 또는 4로 표시되는 메르캅토 화합물과 그 가수분해 탈수축합물 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 투명도전막.

<화학식 1>



상기식중 , M은 실리콘(Si), 티타늄(Ti), 주석(Sn) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R<sub>1</sub>은 C1-C20 알킬기 또는 -M(R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>)이고, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> 및 R<sub>16</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기, C1-C20 알콕시기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

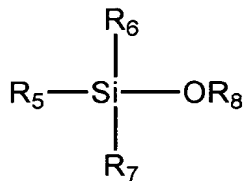
R<sub>2</sub>는 C1-C20 알킬기이고,

R<sub>3</sub> 및 R<sub>3'</sub>은 이들중 적어도 하나는 C1-C20 알킬기이고, 나머지 하나는 C1-C20 알킬기, C1-C20 알콕시기, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>은 이들중 적어도 하나는 C1-C20 알킬기이고, 나머지 하나는 C1-C20 알콕시기, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

n은 0 내지 20의 정수이고,

< 화학식 2>



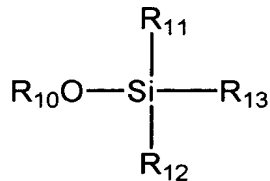
상기식중 , R<sub>5</sub>는 불소화된 C1-C20의 알킬기이고, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20의 알콕시기기 또는 불소화된 C1-C20의 알킬기, R<sub>8</sub>은 C1-C20의 알킬기이고,

## &lt;화학식 3&gt;



상기식중,  $R_9$ 는 C1-C20의 알킬기, 하이드록시기를 갖는 C1-C20의 알킬기, 하이드록시기로 치환된 C1-C20의 하이드록시알킬기 또는  $-(CH_2)_kCOOH$ ( $k$ 는 1 내지 10의 정수이다)이고,

## &lt;화학식 4&gt;



상기식중,  $R_{10}$ 은 C1-C20의 알킬기이고,  $R_{11}$  및  $R_{12}$ 는 서로에 관계없이 C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 메르캅토기를 갖는 C1-C20의 알킬기이고,  $R_{13}$ 은 메르캅토기(SH)를 갖는 C1-C20의 알킬기이다.

## 【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 스프레이막이 불연속막 형태인 것을 특징으로 하는 투명도전막.

## 【청구항 12】

제10항에 있어서, 화학식 2의 플루오로알킬실란이 헵타데카플루오로데실트리에톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리이소프로폭시실란, 헵타데카플루오로데실트리부톡시실란, 디-(헵타데카플루오로데실)디에톡시실란 및 트리스-(헵타데카플루오로데실)에톡시실란으로 이루어진

군으로부터 선택된 하나 이상이고, 그 함량이 화학식 1의 금속 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 15중량부인 것을 특징으로 하는 투명도전막.

【청구항 13】

제10항에 있어서, 상기 화학식 3 또는 4의 메르캅토 화합물이 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토-1,2-프로판디올, 1-메르캅토-2-프로판올, 3-메르캅토프로피오닉산, 디-(3-메르캅토프로필)디메톡시실란, 트리스-(3-메르캅토프로필)메톡시실란로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 그 함량이 화학식 1의 금속 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 15중량부인 것을 특징으로 하는 투명도전막.

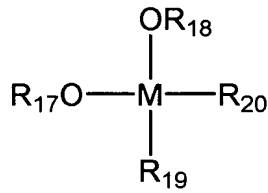
【청구항 14】

제10항에 있어서, 상기 화학식 1의 금속 화합물이 테트라에틸오르토실리케이트, 테트라메틸오르토실리케이트, 메틸 트리메톡시오르토실리케이트, 디메틸디메톡시오르토실리케이트, 비닐트리에톡시 실란 및 페닐 트리에톡시 실란로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 투명도전막.

【청구항 15】

제10항에 있어서, 상기 스프레이막에 화학식 5의 금속 화합물의 가수분해 탈수축합물이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 투명도전막.

<화학식 5>



상기식중, M은 실리콘(Si), 티타늄(Ti), 주석(Sn) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기 또는 C6-C20의 아릴기이고,

R<sub>19</sub> 및 R<sub>20</sub>은 서로에 관계없이 C1-C20 알킬기이고, C2-C20의 알킬렌기 또는 C6-C20의 아릴기이다.

#### 【청구항 16】

제15항에 있어서, 상기 화학식 5의 금속 화합물은 디메틸디메톡시오르토실리케이트, 디에틸디메톡시오르토실리케이트, 디메틸디에톡시오르토실리케이트 및 디에틸디에톡시오르토실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 투명도전막.

#### 【청구항 17】

제10항에 있어서, 상기 도전막의 금속 산화물이 평균입경 10 내지 1000nm이며, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 티타늄 옥사이드 및 루테튬 옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 투명도전막.



**【청구항 18】**

제10항에 있어서, 상기 보호막이 화학식 1로 표시되는 금속 화합물의 가수 분해 탈수축합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 투명도전막.

**【청구항 19】**

금속 산화물을 포함하는 도전막과, 이 도전막 상부에 순차적으로 형성된 보호막과 스프레이막을 포함하여 된 투명도전막의 제조방법에 있어서,

상기 보호막 상부에,

제1항 내지 제9항중 어느 한 항에 따른 스프레이막 형성용 조성물을 스프레이 코팅 및 건조한 다음, 이를 소성처리하는 것을 특징으로 하는 투명도전막의 제조방법.

**【청구항 20】**

제19항에 있어서, 상기 소성처리가 100 내지 400℃에서 이루어지고,

상기 건조가 30 내지 100℃인 것을 특징으로 하는 투명도전막의 제조방법.

**【청구항 21】**

제19항에 있어서, 상기 도전막이,

평균입경 5 내지 5000nm의 금속 산화물과 극성 용매를 포함하는 도전막 형성용 조성물을 코팅 및 30 내지 100℃에서 건조하여 형성되는 것을 특징으로 하는 투명도전막의 제조방법.

【청구항 22】

제19항에 있어서, 상기 보호막이,  
화학식 1로 표시되는 금속 화합물 및 극성용매를 포함하는 보호막 형성용 조성물을 코팅 및 30 내지 100℃에서 건조하여 형성되는 것을 특징으로 하는 투명도전막의 제조방법.

【청구항 23】

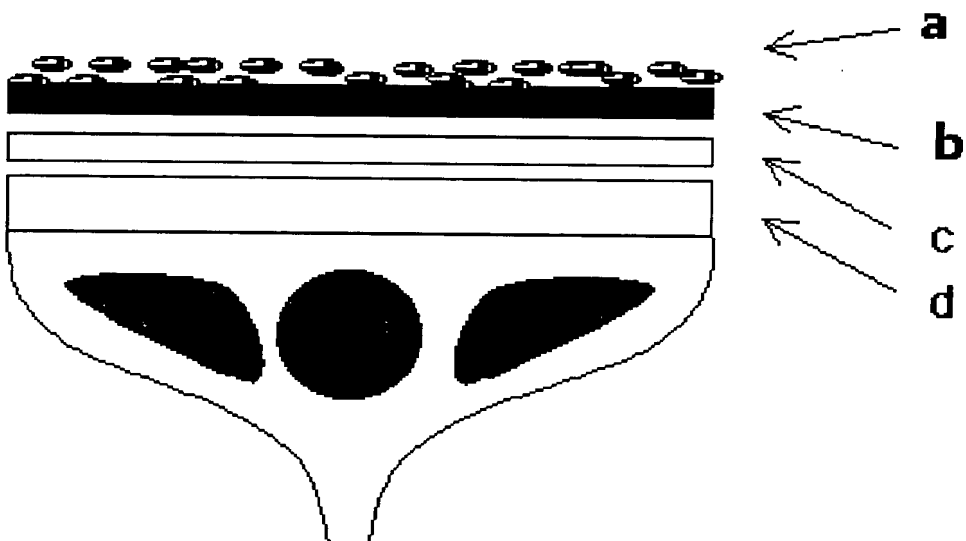
제1항 내지 제18항중 어느 한 항에 따른 투명도전막을 채용하는 것을 특징으로 하는 화상표시장치.

【청구항 24】

제23항에 있어서, 상기 표시장치가 음극선관인 것을 특징으로 하는 화상표시장치.

【도면】

【도 1】



【도 2】

